Über Indolderivate des Anthracens

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst Henzi

von Bern

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1930

Über Indolderivate des Anthracens

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst Henzi

von Bern

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 25. Juni 1929.

Prof. Dr. *G. Senn*
Dekan.

Herrn *Ernst Henzi* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 28. Juni 1929 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 25. Juni 1929 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIII
Fasciculus Quartus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544313_0087

Über Indol-derivate des Anthracens.

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, Versuche zur Angliederung stickstoffhaltiger Ringe an die 1,2-Stellung des Anthrachinons oder Anthracens auszuführen, wobei sich das Interesse hauptsächlich auf die Möglichkeit der Bildung von Indol-derivaten richtete. Als Ausgangsmaterialien dienten neben 2-Amino-anthrachinon und 2-Amino-anthracen das 1-Amino-2-methyl-anthrachinon und der 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd.

I. Derivate des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds.

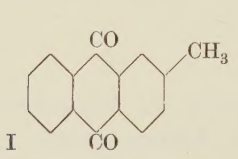
Bei der Nitrierung von 2-Methyl-anthrachinon (I) erhält man bekanntlich[1]) das 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon (II); wenn man die Darstellung bei genügend tiefer Temperatur vornimmt, werden hierbei keine Dinitroprodukte gebildet, und man kann geringe Mengen isomerer Mononitro-derivate nach *H. E. Fierz* und *A. Locher*[2]) durch mehrstündiges Kochen mit Natriumsulfitlösung als wasserlösliche Sulfosäuren entfernen. So erhält man die reine 1,2-Verbindung, welche bei dem üblichen Reduktionsverfahren mit Natriumsulfidlösung in 1-Amino-2-methyl- anthrachinon (III) übergeht.

G. Kalischer in Firma *Cassella & Co.* hat die interessante Beobachtung[3]) gemacht, dass gewisse Methylderivate der Anthrachinonreihe beim Erwärmen mit aromatischen Nitroverbindungen in Gegenwart von Alkalien oder Kaliumacetat in Aldehyde übergehen, wobei sich die zur Aminostufe reduzierte Nitroverbindung oder ein von Anfang an zugesetztes primäres Amin mit dem Aldehyd zu Verbindungen vom Typus eines Azomethins kondensieren. So entsteht durch mehrstündiges Kochen von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (III) mit Nitrobenzol und wenig Anilin in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumacetat das rotviolette 1-Amino-2-phenylazomethin-anthrachinon[4]) der Formel IV, das wir im folgenden kurz als „Azomethin" bezeichnen wollen. Durch Verseifung mit konz. Schwefelsäure oder Salzsäure-Eisessig erhält man den freien

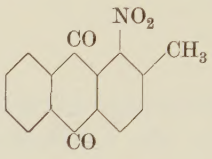
[1]) *H. Römer* und *W. Linck*, B. **16**, 696 (1883).
[2]) Helv. **10**, 649 (1927); *H. E. Fierz*. D. R. P. 399741 (1924); Frdl. **14**, 859.
[3]) D. R. P. 343064 (1915); D. R. P. 359138 (1916); Frdl. **13**, 396, **14**, 863.
[4]) D. R. P. 343064, Beispiel 3.

1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd[1]) (Formel V) in dunkelbraunen Kryställchen.

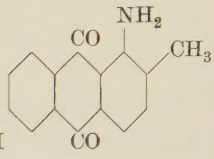
Der Aldehyd ist bereits zu einer Reihe von Kondensationen benutzt worden[2]), z. B. mit Hydrazin, aromatischen Aminen, Aminophenolen, Aminothiophenolen, wobei meist Azomethine entstanden, die teilweise weiter in Thiazole und Oxazole übergeführt wurden. Einige Kondensationsprodukte wurden der Schwefelung unterworfen[3]). Die meisten dieser Körper haben den Charakter von Küpenfarbstoffen.



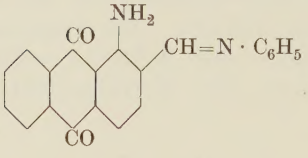
I



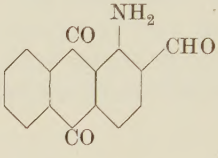
II



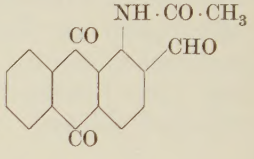
III



IV



V



VI

Unsere Versuche mit dem Amino-aldehyd führten nur in einem Falle zur Angliederung eines Ringes, und zwar eines Pyridon-ringes. In der Hauptsache lieferten sie Aufschlüsse über die Frage der Reaktionsfähigkeit, insbesondere Kondensierbarkeit der in o-Stellung zueinander stehenden Amino- und Aldehydgruppe.

Durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf die Lösung des Amino-aldehyds in Schwefelsäure-monohydrat bei 60—70° wurde der gelbe 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd der Formel VI gewonnen. Er entsteht auch bei der Acetylierung des „Azomethins" (IV) unter gleichen Bedingungen infolge einer Spaltung der Azomethin-gruppe, aber in weniger reiner Form. Durch Kochen mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd oder mässiges Erwärmen mit konz. Schwefelsäure kann er wieder zu 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd (V) verseift werden.

Die Acetylierung des Amino-aldehyds erfolgt etwas schwerer als beim 1-Amino-anthrachinon und entspricht etwa der des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Amino-aldehyd in kochendem Nitrobenzol führte nicht zu einem Benzoylderivat; es wurde vielmehr aus zwei Molekeln Amino-anthrachinon-aldehyd durch Wasserabspaltung ein Kondensationsprodukt der Formel VII erhalten[4]). Durch mässiges Erwärmen in konz. Schwefelsäure wird es wieder zu Amino-aldehyd aufgespalten.

---

[1]) D. R. P. 346188, Beispiel 1 und 2; Frdl. **13**, 395, 396.

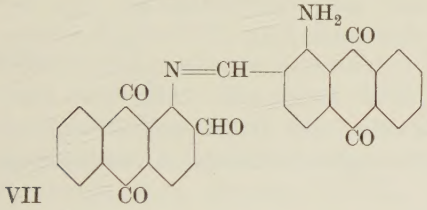
[2]) D. R. P. 343252, 366272, 436857; Frdl. **13**, 404; **14**, 863.

[3]) D. R. P. 376815; Frdl. **14**, 865.

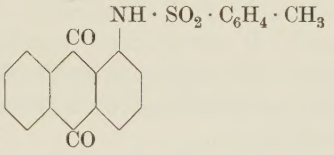
[4]) Über Anhydro-verbindungen aus o-Amino-benzaldehyd vergl. *Freundler*, C. r. **136**, 370 (1903); *F. Seidel*, B. **59**, 1894 (1926), **60**, 2018 (1927); *Bamberger*, B. **60**, 314 (1927).

Lässt man Nitrosylschwefelsäure auf die schwefelsaure Lösung des Amino-aldehyds einwirken, so erhält man beim Aufgiessen auf Eis gelbe Flocken, die offenbar aus einer (von uns nicht näher untersuchten) Diazoverbindung bestehen[1]).

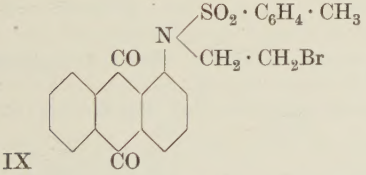
Während die Acetylierung des Amino-aldehyds in der Aminogruppe nach der oben beschriebenen Weise gelingt, verliefen die bisherigen Versuche zur Alkylierung mit Äthylenbromid negativ. Eine Alkylierung der Aminogruppe in Anthrachinon-derivaten gelingt oft besser, wenn man zunächst die saure Toluolsulfo-gruppe einführt[2]); es gelang aber bisher nicht, den freien Amino-aldehyd oder sein Azomethin mit Toluolsulfo-chlorid in Pyridin zur Reaktion zu bringen. Offenbar ist im vorliegenden Fall die orthoständige Aldehydgruppe das Hindernis, da wir auf dem genannten Wege das 1-Amino-anthrachinon (ohne Aldehyd-gruppe) glatt in seine Toluolsulfo-verbindung (VIII) überführen konnten, die von *F. Ullmann* und *O. Fodor*[3]) bereits auf anderem Wege erhalten wurde. Das letztgenannte 1-Toluolsulfamino-anthrachinon (VIII) liess sich durch längeres Kochen mit Äthylenbromid in alkalihaltigem Amylalkohol zu Bromäthyl-toluolsulfo-1-amino-anthrachinon (IX) alkylieren. Durch mässiges Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wurde dann die Toluolsulfo-gruppe abgespalten und das 1-(β-Bromäthylamino)-anthrachinon (X) in schönen roten Kryställchen gewonnen. Es fand also nur einseitige Kondensation statt.



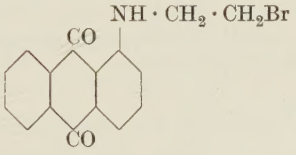
VII



VIII



IX



X

Da eine Kondensation der Amino-gruppe im Amino-aldehyd (V) mit Chloressigsäure für weitere Ringschlussversuche nützlich gewesen wäre, erhitzten wir sowohl den freien Amino-aldehyd wie sein Azomethin (IV) mit Chloressigsäure und Natriumacetat auf 160—170°, eine Methode, die im Falle des gewöhnlichen 1-Amino-anthrachinons nach *Chr. Seer* und *R. Weitzenböck*[4]) ziemlich schwierig zu einem Anthrachinonyl-glycin

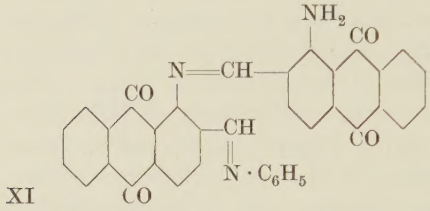
[1]) Nach Abschluss der Arbeit ersehen wir aus der Patentliteratur, dass dieselbe schon zu Umsetzungen benutzt worden ist.

[2]) *F. Ullmann* und *O. Fodor*, A. **380**, 317 (1911); *F. Ullmann* und *R. Medenwald*, B. **46**, 1798 (1913).

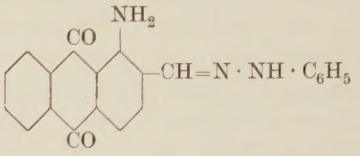
[3]) A. **380**, 317 (1911).

[4]) M. **31**, 379 (1910).

führt. In unserem Falle konnte keine Glycinbildung beobachtet werden, wohl aber bildete sich aus dem Azomethin (IV) ein hochschmelzender Körper, der in prächtigen roten Nadeln krystallisiert und nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ein Kondensationsprodukt XI ist, das aus zwei Molekeln Azomethin unter Austritt einer Molekel Anilin gebildet ist. Entsprechend dieser Struktur lässt sich das Kondensationsprodukt durch mässiges Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wieder zu Amino-anthrachinon-aldehyd und Anilin aufspalten.

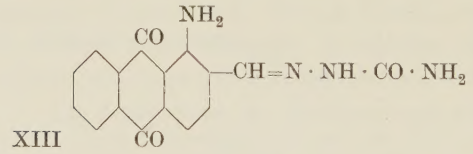


XI

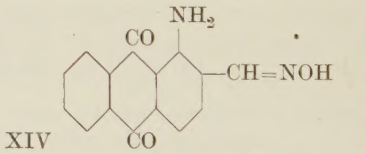


XII

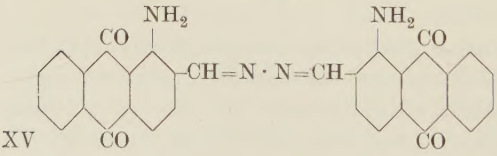
Von den Reaktionen der Aldehydgruppe des 1-Amino-2-aldehyds sind bis jetzt nur Kondensationen mit aromatischen Aminen und Hydrazin bekannt. Sie wurden zunächst durch einige Beispiele vermehrt. Durch Kondensation mit Phenylhydrazin entsteht das Phenylhydrazon (XII), mit Semicarbazid das Semicarbazon (XIII), mit Hydroxylamin das Oxim (XIV) und mit Hydrazinsulfat das bekannte[1]), aber noch nicht näher beschriebene Azin (XV) des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds. Auch vom 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd (VI) wurde das Phenylhydrazon (XVI) dargestellt. Alle diese Derivate sind tiefer gefärbt, schwerer löslich und höher schmelzend als die entsprechenden Abkömmlinge des gewöhnlichen Anthrachinon-2-aldehyds.



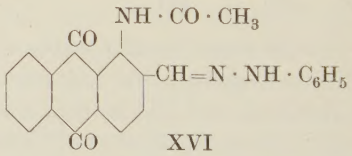
XIII



XIV



XV



XVI

Es wurden nun weitere Versuche ausgeführt, die Aldehydgruppe mit raktionsfähigen Methylengruppen zu kondensieren, ähnlich wie dies für den gewöhnlichen Anthrachinon-2-aldehyd bereits bekannt ist[2]). Ein Versuch, durch Einwirkung von ω-Brom-acetophenon direkt zu einem Indolring zu gelangen, gab nur undefinierbare Körper. Ebenso

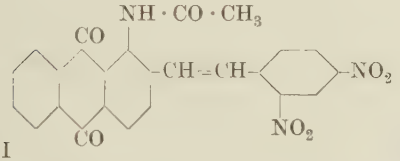
[1]) *L. Cassella & Co.*, D. R. P. 343252 (1915); Frdl. **13**, 404.

[2]) *R. Lesser* und *R. Weiss*, B. **46**, 2657 (1912); *A. Eckert*, M. **35**, 289 (1914); *W. Jakob*, Helv. **4**, 782 (1921); *P. Ruggli* und *A. Disler*, Helv. **10**, 938 (1927).

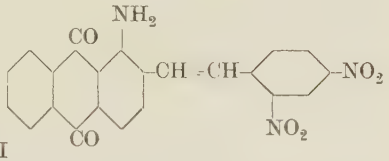
gab der freie Amino-aldehyd mit Malonester, Di- und Trinitro-toluol in Gegenwart von Piperidin oder mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid keine krystallisierbaren Körper. Nur mit dem Azomethin, phenylessigsaurem Natrium und Essigsäure-anhydrid konnte in schlechter Ausbeute ein Kondensationsprodukt erhalten werden, das mit dem unten beschriebenen Kondensationsprodukt aus Acetamino-aldehyd identisch war.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Kondensationsfähigkeit der Aldehydgruppe durch die o-ständige freie Amino-gruppe wesentlich gestört wird.

Es liess sich nun zeigen, dass diese Störung wegfällt, wenn die Amino-gruppe zuvor acetyliert wurde. Geht man nämlich vom 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd (Formel VI) aus, so lässt sich dieser leicht mit Dinitro-toluol oder Phenylessigsäure kondensieren. Die Kondensation mit der reaktionsfähigen Methylgruppe des 2,4-Dinitro-toluols in Gegenwart von etwas Piperidin verläuft mindestens so glatt wie beim gewöhnlichen Anthrachinon-2-aldehyd und führt zu einem hellgelben Produkt der Formel XVII, das als 1-Acetamino-2-(o,p-dinitro-phenäthenyl)-anthrachinon bezw. als 2-Acetamino-3,4-phtaloyl-2′,4′-dinitro-stilben zu bezeichnen ist.



XVII



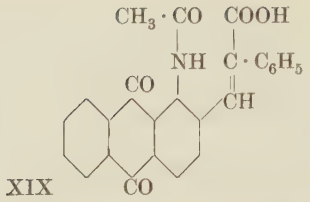
XVIII

Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird die Acetylgruppe abgespalten, und man erhält das dunkelbraunrote Dinitro-amino-phtaloyl-stilben (Formel XVIII).

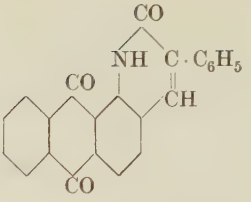
Ein Versuch, durch Diazotieren der Amino-gruppe und Verkochen mit Kupferpulver ein Phenanthrenderivat nach *Pschorr*[1]) zu erhalten, gab wohl eine gelbe Diazoverbindung, aber beim Verkochen keinen Ringschluss, sondern in kleiner Menge einen alkalilöslichen, vielleicht phenol-artigen Körper. Auch Versuche zur Reduktion der Nitrogruppen gaben bisher keine krystallisierbaren Produkte.

Die Kondensation des 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyds mit wasserfreiem Natrium-phenylacetat und Essigsäure-anhydrid wird wohl primär zum entsprechenden Phenyl-zimtsäure-derivat (XIX) führen, doch bildet die Carboxylgruppe sofort mit der Amino-gruppe ein Lactam unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetyl-gruppe, ähnlich der Bildung von Carbostyril aus o-Acetamino-benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid nach *P. Friedländer*[2]). Man erhält also unmittelbar das 3-Phenyl-7,8-phtaloyl-carbostyril (Formel XX) in orangen Nadeln. Hier liegt ein Beispiel der noch wenig bekannten 1,2-Anthrapyridone vor.

[1]) B. **33**, 162 (1900).
[2]) B. **15**, 2574 (1882).



XIX



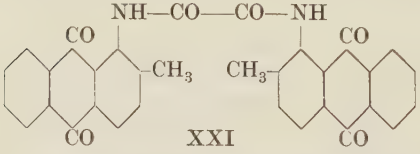
XX

Konz. methylalkoholisches Kaliumhydroxyd fällt aus einer konz. Lösung des Carbostyril-derivates in Pyridin das rote, schön krystallisierte Kaliumsalz der Enol-form, das aber durch Wasser wieder hydrolysiert wird.

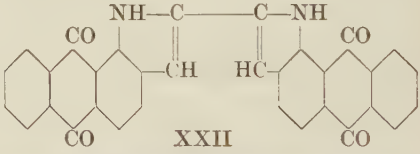
II. Derivate des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons.

Wie oben bemerkt, gelingt die Acylierung der Amino-anthrachinone gewöhnlich besser als die Alkylierung. Es wurde daher versucht, mit einem Acyl-derivat einen Ringschluss auszuführen.

W. Madelung[1]) führte bekanntlich das Oxalsäure-o-toluidid durch Erhitzen mit Natrium-amylat auf 360° im Leuchtgasstrom in Diindyl über. Wir versuchten, die Reaktion auf die Anthrachinonreihe zu übertragen. Zu diesem Zweck wurde das Oxalylderivat des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons (Formel XXI) durch Erhitzen von Amino-methyl-anthrachinon mit Oxalylchlorid in Benzol dargestellt. Es könnte in Anbetracht seiner Ähnlichkeit mit dem Oxalsäure-o-toluidid unter Wasserabspaltung in das unbekannte Diphtaloyl-diindyl (XXII) übergehen, doch zeigte der Versuch, dass es sich unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes (330°) unter Verkohlung zersetzte, sodass die geforderte Temperatur von 360° gar nicht erreicht wurde; anderseits findet unterhalb des Schmelzpunktes überhaupt keine Reaktion statt.



XXI

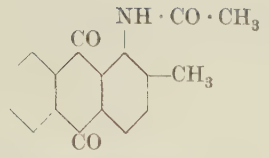


XXII

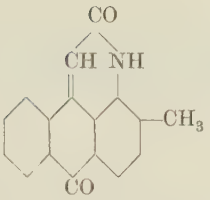
Analog der Bildung von 2-Methyl- β,γ-pyrindol aus β-Acetamino-γ-methyl-pyridin nach *E. Königs*[2]) wurde das 1-Acetamino-2-methyl-anthrachinon (Formel XXIII) mit trockenem Natriumäthylat innig verrieben und bis auf 300° erhitzt. Es verkohlte dabei zum grössten Teil, daneben entstand in geringer Ausbeute ein mit tief gelber Farbe in Alkali löslicher Körper, der sich durch Oxydation mit Luft ausscheiden liess, also küpenartige Eigenschaften hatte. Die Lösung des oxydierten Produktes in konz. Schwefelsäure zeigte eine starke grüne Fluorescenz. Wir vermuten, dass die Wasserabspaltung, anstatt mit der Methylgruppe, mit der Carbonylgruppe des Anthrachinonkernes stattgefunden und zu einem 2-Methyl-anthrapyridon (XXIV) geführt hat. Solche Anthrapyridone werden ja gewöhnlich durch Erhitzen von 1-Acetamino-anthrachinonderivaten mit oder ohne Ätzalkalien dargestellt[3]).

[1]) A. **405**, 61 (1914). [2]) B. **60**, 2111 (1927).

[3]) *Bayer & Co.*, D. R. P. 203752 (1908); *Badische Anilin- und Sodafabrik*, D. R. P. 212204, 216597 (1909).



XXIII



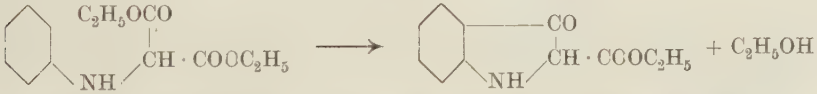
XXIV

Die Ausbeute und Reinheit war so gering, dass vorläufig auf eine weitere Untersuchung verzichtet wurde.

III. Derivate des 2-Amino-anthrachinons und des 2-Anthramins.

Da die Einführung eines Kohlenstoffatoms, entweder zwischen Amino- und Aldehydgruppe des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds oder zwischen Amino- und Methylgruppe des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons unter Bildung eines indolartigen Ringes, auf Schwierigkeiten stiess, wurde die Einführung von zwei Kohlenstoffatomen an die Aminogruppe und Ringschluss mit der Orthostellung des Kernes versucht. Der in den vorherigen Versuchen anwesende Orthosubstituent musste dann natürlich wegfallen. Es sind zahlreiche ähnliche Reaktionen in der Benzol- und Naphtalin-reihe bekannt, so z. B. die Bildung von Indoxyl aus Phenylglycin oder die Bildung von Indoxyl-carbonsäure-äthylester aus Anilido-malonsäure-diäthylester nach *R. Blank*[1]).

Die *Blank*'sche Indigosynthese geht von primären aromatischen Aminen aus, z. B. Anilin-, p-Toluidin, β-Naphtylamin, die mit Brommalonsäure-diäthylester kondensiert werden. Diese Kondensation geht leicht, entweder beim Stehen bei Zimmertemperatur oder durch kurzes Kochen in alkoholischer Lösung, wobei nur die Hälfte des Amins die Kondensation eingeht, da die andere Hälfte zur Bindung des freiwerdenden Bromwasserstoffs verwendet wird. Diese Kondensationsprodukte spalten beim Erhitzen auf 260° spontan Alkohol ab und gehen im Falle des Anilido-malonsäure-esters nach folgendem Schema in Indoxyl-carbonsäure-ester über.

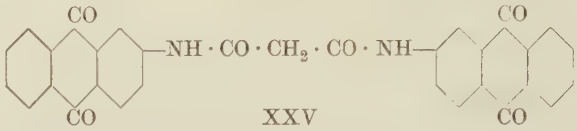


Durch Verseifung der Carbäthoxylgruppe, Abspaltung von Kohlendioxyd und Oxydation lässt sich dann der Indigo gewinnen.

Die *Blank*'sche Synthese wurde zunächst mit dem 2-Amino-anthrachinon versucht. Es konnte aber beim Erhitzen des Amins mit Brommalonsäure-ester kein bestimmtes Kondensationsprodukt gefasst werden, da die beiden Komponenten erst bei so hoher Temperatur miteinander reagieren, dass sich der Brommalonsäure-ester dabei zersetzt. Auch der Ersatz des 2-Amino-anthrachinons durch seine Toluolsulfoverbindung bezw. deren Silbersalz gab keine besseren Resultate.

[1]) B. **31**, 1812 (1898).

Nebenbei sei bemerkt, dass wir durch Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit (bromfreiem) Malonester in Nitrobenzol unter Abspaltung von Alkohol ein gelbes Malonyl-bis-(2-amino-anthrachinon) der Formel XXV erhielten, das den bekannten Algolfarbstoffen nahesteht.



XXV

Da die Kondensation von Brommalonsäure-ester mit 2-Amino-anthra*chinon*, die wieder auf eine Alkylierung eines Amino-anthrachinons hinausgeht, keine befriedigenden Resultate ergab, wurde sie an einem näheren Verwandten des Anilins und Naphtylamins wiederholt, nämlich am 2-Amino-anthra*cen* (β-Anthramin), und dieser Schritt führte auch später zum gewünschten Indolringschluss.

Die Kondensation von 2-Anthramin (Formel XXVI[1]) mit Brommalonsäure-diäthylester verläuft allerdings nicht so rasch wie beim Naphtylamin oder Anilin. Erst durch 16-stündiges Kochen in Alkohol am Rückflusskühler kondensiert sich die Hälfte des Anthramins zu β-Anthramino-malonsäure-diäthylester (Formel XXVII), während die andere Hälfte durch Verbindung mit dem frei gewordenen Bromwasserstoff sich der Reaktion entzieht; aus der Mutterlauge lässt sich allerdings der grösste Teil des unverbrauchten Anthramins zurückgewinnen.

XXVI

XXVII

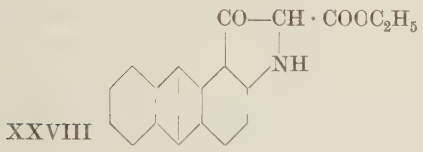
Der β-Anthramino-malonsäure-diäthylester spaltet beim Erwärmen über den Schmelzpunkt Alkohol ab (der auch isoliert wurde), und geht in einen Anthracen-indoxylsäure-äthylester über. Wir erteilen ihm die Formel XXVIII mit Ringschluss nach der 1-Stellung hin, die in Analogie zum Verhalten des entsprechenden Naphtylaminderivates und mit Rücksicht auf die grössere Reaktionsfähigkeit der 1-Stellung die wahrscheinlichere ist gegenüber dem ebenfalls denkbaren Ringschluss nach der 3-Stellung hin.

Beim Anilido-malonester gelingt dieser Ringschluss am besten bei 260°, beim Toluido-malonsäure-ester bei etwa 250° und beim β-Naphtylamino-malonsäure-ester bei 230°[2]). In der Anthracenreihe verlief die Reaktion am besten bei 220—230°; die optimale Temperatur scheint also mit der Molekelvergrösserung zu sinken.

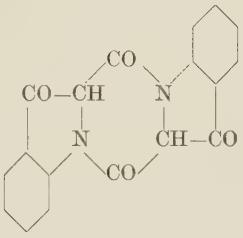
[1]) Der „Parastrich" im mittleren Kern bei dieser und den folgenden Formeln soll natürlich nicht die alte Parabindung des Anthracens wieder zur Diskussion stellen; es soll vielmehr nur der Anthracenkern deutlicher vom Anthrachinonkern unterschieden werden, wie dies vielfach in der neueren Literatur üblich ist.

[2]) Vergl. *R. Blank*, B. **31**, 1816, 1817 (1898).

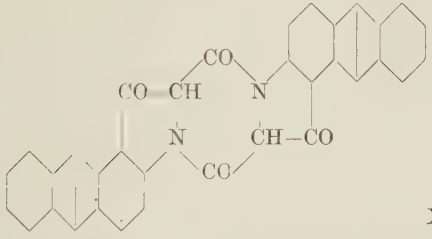
Die Bildung des Anthracen-indoxylsäure-esters verläuft mit einer Ausbeute von über 90 %. Daneben entstehen einige Prozente eines sehr hochschmelzenden Produktes, für das sich auch bei der gewöhnlichen Indoxylsäure-ester-Synthese nach *R. Blank* ein Analogon findet. Nach *M. Conrad* und *H. Reinbach*[1]) entsteht nämlich als Nebenprodukt ein Diaci-piperazin-derivat, das er als „Diindoxylsäure-anhydrid" (Formel XXIX) bezeichnet. Die Ausbeute an diesem Nebenprodukt hängt von der Erhitzungstemperatur ab. Auch bei unseren Versuchen stieg die Ausbeute an einem solchen Nebenprodukt, das man analog als Di-anthracen-2,1-indoxylsäure-anhydrid (Formel XXX) bezeichnen kann, in einem Falle auf 15 %, offenbar weil die Schmelze etwas zu hoch erhitzt worden war. Im allgemeinen schwankten die Ausbeuten an diesem Nebenprodukt zwischen 3 und 7 %.



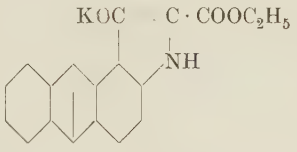
XXVIII



XXIX



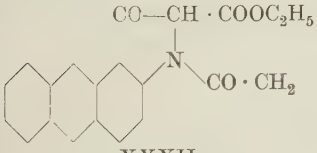
XXX



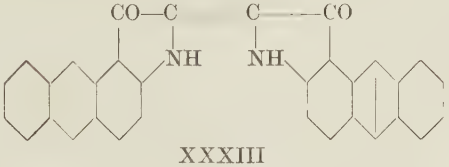
XXXI

Der Anthracen-indoxylsäure-ester (XXVIII) gibt, ähnlich dem Indoxylsäure-ester[2]), ein Kaliumsalz (XXXI), aus dem man mit Wasser oder Säuren den Anthracen-indoxylsäure-ester zurückerhält.

Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid erhält man eine fast farblose Mono-acetylverbindung, die wohl als N-Acetyl-anthracen-indoxylsäure-ester (Formel XXXII) anzusprechen ist, da die Substanz in Alkali etwas löslich ist[3]).



XXXII



XXXIII

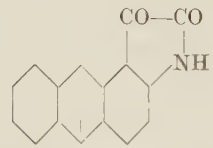
[1]) B. **35**, 524 (1902). [2]) *A. v. Baeyer*, B. **14**, 1742 (1881).

[3]) In wässrigem Alkali merklich löslich, in alkoholischem Kaliumhydroxyd besser als in Alkohol allein.

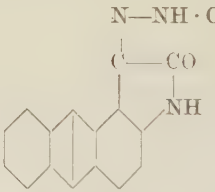
Der Anthracen-indoxylsäure-ester (XXVIII) lässt sich schwer verseifen. Nach *A. v. Baeyer*[1]) und *C. Forrer*[2]) wird der gewöhnliche Indoxylsäure-ester am besten durch Erhitzen in einer Natriumhydroxydschmelze bei 180 –190° verseift; man erhält dann durch Verdünnen und Ansäuern die Indoxylsäure. In unserm Falle konnten wir wohl auf diese Weise den Anthracen-indoxylsäure-ester verseifen, aber weder Anthracen-indoxylsäure noch Anthracen-indoxyl in fester Form gewinnen. Wir gingen daher direkt zur Oxydation, d. h. zur Bildung des Anthracen-indigos über. Die mit Wasser verdünnte Natriumhydroxydschmelze des Anthracen-indoxylsäure-esters oder seines Acetylderivates oxydiert sich rasch an der Luft, am besten beim Einblasen von Luft in die auf 60—70° erwärmte Lösung. Es scheidet sich dabei der Anthracen-indigo in Form einer zunächst rotbraun aussehenden Haut ab. Durch Umkrystallisieren aus sehr viel Nitrobenzol wird der Farbstoff in blaustichig schwarzen Nädelchen krystallisiert erhalten. Wir formulieren ihn aus den oben genannten Gründen als 2,1-Indigo der Formel XXXIII, doch wird neben einer (weniger wahrscheinlichen) 2,3-Form weiter unten noch eine indirubin-artige Formel zu diskutieren sein.

Die Ausbeute an umkrystallisiertem Anthracen-indigo beträgt nur 38 %; denn neben dem Farbstoff entsteht ein alkalilösliches, durch Luft nicht weiter oxydierbares zweites Produkt, das mit Säure ausgefällt wird. Wir zogen für diese Substanz zunächst die Formel einer Indoxylsäure in Betracht, doch erwies sie sich durch die nähere Untersuchung als ein Anthracen-isatin, in welchem wir mit Vorbehalt ebenfalls einen Ringschluss nach der 1-Stellung, entsprechend Formel XXXIV, annehmen. Die Substanz wird aus Eisessig in dunkelblauen bis schwarzen Krystallen erhalten.

XXXIV



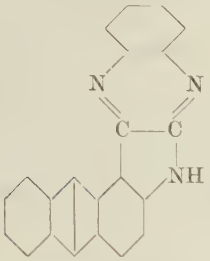
XXXV



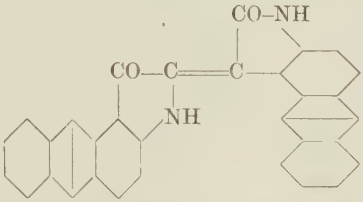
Das Anthracen-isatin kann entweder in der Natronschmelze selber oder bei der Oxydation mit Luft entstanden sein. Diese Frage ist noch nicht sicher entschieden. Bis jetzt können wir nur sagen, dass ein Versuch, in welchem sowohl die Schmelze wie ihre Auflösung im Stickstoffstrom vorgenommen wurden, ungefähr die gleichen Mengen Farbstoff und Anthracen-isatin ergab; die Oxydation eines Teils der Substanz zur Isatinstufe scheint also nicht auf einer Oxydation durch Luft in der Schmelze zu beruhen.

[1]) B. **14**, 1743 (1881).
[2]) B. **17**, 976 (1884).

Das Anthracen-isatin gibt, ähnlich dem gewöhnlichen Isatin, ein Phenylhydrazon (Formel XXXV) und mit o-Phenylendiamin ein Indophenazin[1]) (Formel XXXVI).



XXXVI



XXXVII

Die Anwesenheit von Anthracen-isatin und Anthracen-indoxyl in der Alkalischmelze könnte auch auf die Bildung von Anthracen-indirubin (Formel XXXVII) schliessen lassen; da jedoch der Farbstoff erst bei der Oxydation mit Luft ausfällt, also in der Schmelze anscheinend noch nicht vorhanden war, halten wir diese Auffassung für weniger wahrscheinlich — es sei denn, der Farbstoff habe in der Schmelze als fertige Küpe und nicht als Indoxyl vorgelegen.

Farbe des Anthracen-indigofarbstoffs: Der Farbstoff erscheint beim Ausfällen mit Luft zunächst dunkelrot bis rotbraun; in krystallisiertem Zustand ist er fast schwarz mit einem Stich ins Blaue. In heissem Nitrobenzol ist er mit brauner bis rotbrauner Farbe, in heissem Anilin mit rotvioletter Farbe löslich. In konz. Schwefelsäure oder Schwefelsäure-monohydrat löst er sich mit rein grüner Farbe.

Eine Verküpung mit Hydrosulfit und wässrigem Alkali gelingt nicht, was insofern begreiflich ist, als ja keine Anthrachinon-, sondern nur Anthracengruppen vorliegen und die indigoide Mittelgruppe also an einen grossen indifferenten Komplex gebunden ist. Auch sind ja bei echten Anthrachinonderivaten wiederholt Beispiele von Unverküpbarkeit gefunden worden[2]). Wenn man organische Lösungsmittel wie Alkohol oder Pyridin zur alkalisch-wässrigen Hydrosulfitlösung hinzufügt, erhält man allerdings eine rotstichig violette Lösung, die Baumwolle nach dem Verhängen in einem schwachen, unschönen und stumpfen Weinrot anfärbt, doch zeigt diese „Färbung" eine solche Verschiedenheit von der Farbe des krystallisierten Farbstoffs, dass wir noch keineswegs von einer normalen Verküpbarkeit überzeugt sind.

Als Abkömmling des Anthracens[3]) lässt sich der Farbstoff leicht sulfonieren. Unsere bisherigen Versuche bezweckten dabei weniger die Herstellung definierter Produkte, als vielmehr die Überführung in eine wasserlösliche Form. Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist grün und gibt beim Eingiessen in Wasser braunviolette Flocken. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure geht die Farbe zunächst in ein blaustichiges Grün

[1]) Vergl. *E. Fischer*, B. **16**, 507 (1884); *E. Schunck* und *L. Marchlewski*, B. **28**, 2528 (1895).

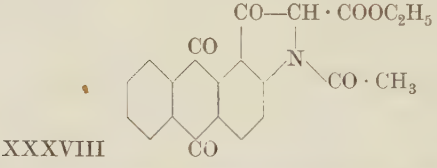
[2]) Vergl. z. B. das ang.-Phtaloyl-anthracen, *E. Clar* und *Fr. John*, B. **62**, 3022 (1929).

[3]) Über die Sulfonierung von Anthracen vergl. *C. Graebe* und *C. Liebermann*, B. **1**, 186 (1868); *C. Liebermann* und *G. v. Rath*, B. **8**, 246 (1875); *C. Liebermann* und *K. Boeck*, B. **11**, 1613 (1878); *Soc. St. Denis*, D. R. P. 72226, 77311 (1893); *Farbenfabriken F. Bayer & Co.*, D. R. P. 251695 (1911); *M. Battegay* und *P. Brandt*, Bl. [4] **31**, 910 (1922), **33** 1667 (1923).

über und wird bei 120° blau; beim Eingiessen einer solchen Lösung in kaltes Wasser fallen ebenfalls nach einiger Zeit rotviolette Flocken aus. Erwärmt man dagegen die Lösung in konz. Schwefelsäure eine halbe Stunde auf 150°, so bleibt die Lösung blau, und der sulfonierte Farbstoff bleibt auch beim Verdünnen mit Wasser mit blauer Farbe gelöst. Wolle wird davon in einem dunkelbraunen Ton angefärbt. Die sulfonierte Verbindung lässt sich leicht zu einer grünen Lösung reduzieren.

Man kann auch auf einem andern Wege zu dem gleichen oder jedenfalls einem sehr ähnlichen sulfonierten Produkt gelangen. Schon *A. v. Baeyer*[1]) hat festgestellt, dass beim Erwärmen von Indoxyl-carbonsäure-ester in konz. Schwefelsäure Indigo-sulfosäure entsteht. Der Anthracen-indoxylsäure-ester (XXVIII) zeigt die gleiche Reaktion. Bei 100° wird er verseift und zudem noch sulfoniert; das Verseifungsprodukt lässt sich in alkalischer Lösung zu einem sulfonierten Farbstoff oxydieren, dessen Schwefelgehalt etwas unter demjenigen einer Disulfosäure liegt. Die Lösung lässt sich ähnlich verküpen wie die des Sulfonierungsproduktes aus fertigem Farbstoff.

Es wurde weiterhin mit den in dieser Arbeit beschriebenen Anthracenderivaten eine Reihe von Oxydationsversuchen ausgeführt, um zu den entsprechenden Anthrachinonderivaten zu gelangen. Die leichter löslichen Substanzen gaben aber mit Chromsäure in Eisessig meist unerfreuliche Produkte, während die schwerer löslichen, z. B. der Farbstoff, nur in konz. Schwefelsäure gelöst werden konnten und dabei der Sulfonierung anheimfielen. Nur der Acetyl-anthracen-indoxyl-carbonsäure-ester (XXXII) ging in schlechter Ausbeute in das Acetylderivat des Anthrachinon-indoxyl-carbonsäure-esters (XXXVIII) über.



XXXVIII

Der Direktion der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel sprechen wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial unsern verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

1-Nitro-2-methyl-anthrachinon (Formel II) und *1-Amino-2-methyl-anthrachinon* (Formel III).

Die Darstellung erfolgte nach Angaben von *H. E. Fierz* und *A. Locher*[2]) durch Nitrieren von 2-Methyl-anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit Kaliumnitrat, die Reinigung ebenfalls nach Angabe der genannten Autoren durch Kochen mit Natriumsulfitlösung. Durch Auskochen mit Alkohol wurden geringe Mengen von unverändertem Methyl-anthrachinon entfernt. Durch Reduktion der Nitroverbindung mit Natriumsulfid[3]) wurde das 1-Amino-2-methyl-anthrachinon erhalten.

Azomethin des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds (Formel IV).

Die Darstellung wurde nach dem D. R. P. 343064, Beispiel 3, von *L. Cassella & Co.*[4]) vorgenommen und nur die Kochdauer etwas abgekürzt und die Menge des Nitrobenzols etwas vermindert.

---

[1]) B. **14**, 1742 (1881). [2]) Helv. **10**, 649 (1927).
[3]) *H. E. Fierz* und *A. Locher*, Helv. **10**, 650 (1927). [4]) Frdl. **13**, 396, 397.

20 g 1-Amino-2-methyl-anthrachinon wurden in 100 cm³ Nitrobenzol unter Zusatz von 5 cm³ Anilin heiss gelöst. Zu der dunkelroten Lösung wurden 5 g geschmolzenes Kaliumacetat zugegeben und 4 Stunden gekocht. Die Lösung wurde im Verlauf der Reaktion tief blaurot. Nach 4 Stunden wurde heiss filtriert und erkalten gelassen. Das Azomethin krystallisierte in schönen rotvioletten Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt 17,0 g = 63% der Theorie. Durch Eindampfen der Mutterlauge kann man noch etwa 3,0 g an stark verunreinigtem Azomethin gewinnen. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Pyridin erhält man das reine Produkt in glänzenden rotvioletten Nadeln vom Smp. 212—213°.

1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd (Formel V).

Die Darstellung erfolgte nach *L. Cassella & Co.*, D. R. P. 346188, durch Verseifung des oben beschriebenen Azomethins mit konz. Schwefelsäure[1]).

Kondensationsprodukt aus 2 Molekeln 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd: Anhydro-bis-(1-amino-anthrachinon-2-aldehyd) (Formel VII).

2,51 g 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 10 cm³ heissem Nitrobenzol gelöst. Zu der siedenden dunkelrotbraunen Lösung werden innerhalb 15 Minuten 3,0 g Benzoylchlorid zugegeben. Die Lösung wird etwas dunkler. Man lässt 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen und saugt dann die feinen ausgeschiedenen karminroten bis weinroten Nädelchen ab. Für die Analyse wurde das Produkt noch einigemale aus wenig Nitrobenzol umkrystallisiert. Das reine Produkt bildet dunkelkarminrote glänzende feine Nädelchen vom Smp. 380—390° (Zersetzung).

4,120 mg Subst. gaben 11,210 mg CO_2 und 1,360 mg H_2O
4,485 mg Subst. gaben 0,2308 cm³ N_2 (21°, 725 mm)

$C_{30}H_{16}O_5N_2$	Ber. C 74,37	H 3,30	N 5,78%
	Gef. „ 74,21	„ 3,69	„ 5,70%

In Äther, Alkohol und Benzol sehr schwer löslich, schwer in Eisessig, besser in heissem Pyridin und Nitrobenzol. In kalter konz. Schwefelsäure löslich mit rotvioletter Farbe, die beim Erwärmen auf 100° in gelb übergeht.

Mit Natronlauge und Hydrosulfit bildet es eine braunrote Küpe.

1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd (Formel VI).

2,51 g 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 25 g Schwefelsäure-monohydrat eingetragen, worin sie sich mit dunkelbrauner Farbe lösen. Darauf werden unter gutem Rühren 5 g Essigsäure-anhydrid tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur bis auf 60—70° steigen darf. Es wird nun weiter gerührt, bis ein Tropfen, in Wasser eingetragen, keine rotbraunen, sondern gelbe bis olivgrüne Flocken gibt. Nach einiger Zeit wird die noch lauwarme Lösung auf die zehnfache Menge Eis gegossen. Der anfangs gelbe bis braune Niederschlag wird nach kurzer Zeit olivgrün; er wird abfiltriert, mit viel Wasser bis zur Neutralität gewaschen, auf Ton gestrichen und getrocknet.

[1]) Frdl. **13**, 395, 396.

Das Rohprodukt ist noch stark verunreinigt; es wird ein paarmal mit je 50 cm³ siedendem Xylol ausgezogen, woraus das reine Acetylderivat als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 1,9 -2 g = 60—70 % der Theorie auskrystallisiert. Zur Analyse wurde es noch zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, mit Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. Das reine Produkt bildet kleine dicke gelbe Krystalle, die bei 220—230° zusammensintern und bei 237—240° unscharf schmelzen.

0,2323 g Subst. gaben 0,5959 g CO_2 und 0,0803 g H_2O
0,2779 g Subst. gaben 11,62 cm³ N_2 (9,5°, 730 mm)

$C_{17}H_{11}O_4N$	Ber. C 69,62	H 3,77	N 4,77%
	Gef. „ 69,96	„ 3,86	„ 4,79%

In Äther, Alkohol und Benzol schwer löslich, mässig in heissem Eisessig und Xylol, leicht in heissem Nitrobenzol und Pyridin.

Durch kochendes, verdünntes wässriges Alkali wird die Substanz kaum angegriffen; mit heissem alkoholischem Kaliumhydroxyd dagegen wird sie schnell verseift.

In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe auf.

p-Toluolsulfo-1-amino-anthrachinon (Formel VIII).

Die Substanz wurde von *F. Ullmann* und *O. Fodor*[1]) aus 1-Chloranthrachinon und p-Toluolsulfamid dargestellt. Wir erhielten sie auf folgendem Wege:

22,3 g 1-Amino-anthrachinon ($^1/_{10}$ Mol) und 21,0 g p-Toluolsulfochlorid (ber. 19,0 g) werden in 100 cm³ Pyridin gelöst und 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Die noch warme tiefrote Lösung wird in 200 cm³ kalten Alkohol gegossen. Nach dem Erkalten wird der gelbe krystallisierte Niederschlag abfiltriert und mit wenig Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in warmer 5-proz. methylalkoholischer Natronlauge gelöst. Die filtrierte rote Lösung wird mit verdünnter Salzsäure gefällt und einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die Ausbeute beträgt 34,0 g = 90,5 % der Theorie. Smp. und Verhalten stimmen mit den Angaben von *Ullmann* und *Fodor* überein.

Bromäthyl-p-toluolsulfo-1-amino-anthrachinon (Formel IX).

3,8 g p-Toluolsulfo-1-amino-anthrachinon ($^1/_{100}$ Mol) werden mit 0,56 g ($^1/_{100}$ Mol) Kaliumhydroxyd in 25 cm³ Amylalkohol heiss gelöst und mit 6,0 g (etwa $^3/_{100}$ Mol) Äthylenbromid 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Alle 5 Stunden werden 0,5 g Kaliumhydroxyd zugegeben, um die Lösung deutlich alkalisch zu halten. Nach dem Erkalten werden die orangeroten Krystalle abfiltriert und mit wenig Alkohol ausgewaschen.

[1]) A. **380**, 317 (1911).

Das Rohprodukt wird mit 50 cm³ Eisessig ausgekocht. Aus der Lösung krystallisieren 1,1 g kleine gelbe rhomboedrische Blättchen von Bromäthyl-p-toluolsulfo-1-amino-anthrachinon aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°. Der Rest des Rohproduktes besteht aus unverändertem Ausgangsmaterial.

21,380 mg Subst. gaben 12,820 mg $BaSO_4$

$C_{23}H_{18}O_4NSBr$ Ber. S 6,61%

Gef. „ 8,23%[1])

In Äther, Alkohol und Benzol schwer löslich, ziemlich leicht in heissem Eisessig, leicht in Nitrobenzol.

In konz. Schwefelsäure mit karminroter Farbe löslich, die beim Erwärmen auf 60—70° in gelb umschlägt.

1-(β-Bromäthylamino)-anthrachinon (Formel X).

2,0 g Bromäthyl-p-toluolsulfo-1-amino-anthrachinon werden in 10 cm³ kalter konz. Schwefelsäure gelöst und während einer Minute auf 50—60° erwärmt. Die ursprünglich rote Farbe schlägt dann in ein helles Gelb um. Die abgekühlte Lösung wird in 100 cm³ kaltes Wasser gegossen, der rote flockige Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Aus Alkohol krystallisiert das reine Produkt in schönen langen dunkelroten Nadeln, welche bei 157° schmelzen[2]).

0,1041 g Subst. gaben 0,0571 g AgBr

$C_{16}H_{12}O_2NBr$ Ber. Br 24,21 Gef. Br 23,34%

In Äther und Benzol ziemlich schwer löslich, mässig in heissem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Pyridin.

In kalter konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

Kondensationsprodukt des Azomethins (Formel XI).

Anschliessend an einen erfolglosen Versuch, den Aminoaldehyd mit Monochloressigsäure umzusetzen, wurde derselbe Versuch auch mit dem Azomethin ausgeführt:

Ein Gemisch von 3,26 g Azomethin, 1,5 g wasserfreiem Natriumacetat und 7,0 g Monochloressigsäure werden im Ölbad auf 160—170° erwärmt, wobei sich das Azomethin zum Teil in der geschmolzenen Monochloressigsäure auflöst. Nach etwa 5 Minuten beginnt eine ziemlich heftige Kohlendioxydentwicklung. Nach einer Viertelstunde wird die Masse aus dem Ölbad herausgenommen und erkalten gelassen. Der Kolbeninhalt wird mit etwa 400 cm³ heissem Wasser ausgelaugt, um die Chloressigsäure und das Natriumacetat herauszulösen. Das Waschwasser ist gelb bis orange gefärbt und enthält 0,3—0,4 g Anilin gelöst

[1]) Der zu hohe Schwefelgehalt ist wahrscheinlich auf einen zu niedrigen Bromgehalt zurückzuführen, dadurch dass die lange Einwirkung von Alkali etwas Bromwasserstoff abspaltete. Vergl. die Analyse des folgenden Präparates.

[2]) Die Ausbeute an umkrystallisiertem Produkt betrug aber nur 20—30%.

(bestimmt durch Destillation mit Dampf, Ausäthern und Überführung in Acetanilid). Der wasserunlösliche Rückstand bildet ein dunkelrotes Pulver, welches durch Auskochen mit Sodalösung von alkalilöslichen Bestandteilen befreit wird. Aus der tiefroten alkalischen Lösung fallen nach Ansäuern etwa 0,2 g ziegelrote Flocken aus. Der in Alkali unlösliche Hauptteil wird aus Pyridin umkrystallisiert, worin er sich mit dunkelroter Farbe löst und in Form von schönen roten Krystallnadeln herauskommt. Der Smp. liegt bei 334°.

In Äther unlöslich, sehr schwer in Alkohol, Benzol und Eisessig, besser in Xylol und Nitrobenzol, ziemlich leicht in Pyridin.

Die Analysenresultate gaben die besten Werte für ein Kondensationsprodukt aus einer Molekel Azomethin und einer Molekel Aminoaldehyd oder genauer ausgedrückt aus zwei Molekeln Azomethin minus einer Molekel Anilin.

0,2306 g Subst. gaben 0,6530 g CO_2 und 0,0858 g H_2O
0,0564 g Subst. gaben 0,1589 g CO_2 und 0,0183 g H_2O
0,1369 g Subst. gaben 8,96 cm³ N_2 (14,5°, 743 mm)
0,2437 g Subst. gaben 16,34 cm³ N_2 (14°, 742 mm)
0,1206 g Subst. gaben 7,70 cm³ N_2 (16°, 748 mm)

$C_{36}H_{21}O_4N_3$ Ber. C 77,28 H 3,75 N 7,51%
Gef. „ 77,25; 76,83 „ 4,16; 3,65 „ 7,47; 7,64; 7,35%

Molekulargewichtsbestimmung[1]):

0,0118 g Subst. gaben in 0,1987 g Kampfer eine Depression von 4,65°
0,0097 g Subst. gaben in 0,3190 g Kampfer eine Depression von 2,24°
(Konstante des Kampfers = 40)

$C_{36}H_{21}O_4N_3$ Mol.-gew. Ber. 559 Gef. 511, 543.

In kalter konz. Schwefelsäure ist die Substanz mit kirschroter Farbe löslich, beim Erwärmen wird die Färbung orange, bei 100° gelb. Giesst man eine solche gelbe Lösung in kaltes Wasser, so fallen ziegelrote Flocken aus, die sich als 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd erwiesen.

Phenylhydrazon des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds (Formel XII).

2,51 g 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 250 cm³ heissem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1,2 g Phenylhydrazin in 20 cm³ Eisessig versetzt. Die anfangs rotbraune Lösung färbt sich augenblicklich tief violett. Man erwärmt noch etwa eine halbe Minute zum Sieden und lässt erkalten. Das Phenylhydrazon fällt in krystallviolett-ähnlichen Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt 3,0 g = 90 % der Theorie. Zur Reinigung wird es aus viel siedendem Eisessig umkrystallisiert. Der Smp. liegt bei 266°.

4,100 mg Subst. gaben 11,085 mg CO_2 und 1,575 mg H_2O
0,1647 g Subst. gaben 17,90 cm³ N_2 (11°, 731 mm)

$C_{21}H_{15}O_2N_3$ Ber. C 73,90 H 4,39 N 12,31%
Gef. „ 73,74 „ 4,30 „ 12,40%

[1]) Ausgeführt nach *H. Carlsohn*, B. **60**, 473 (1927).

In Äther, Alkohol und Benzol unlöslich; schwer in Xylol und heissem Eisessig, etwas besser in Pyridin und Nitrobenzol. In kalter konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich, die beim Erwärmen auf 100° in gelb umschlägt.

Semicarbazon des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds (Formel XIII).

2,51 g 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 250 cm³ heissem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1,2 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1,2 g (wasserfreiem) Natriumacetat in 20 cm³ 50-proz. Essigsäure versetzt. Die rotbraune Lösung wird etwas dunkler; man erwärmt noch eine halbe Minute zum Sieden und lässt erkalten. Das Semicarbazon fällt bald in glänzenden rotbraunen Nädelchen aus, welche abfiltriert und mit heissem Alkohol ausgewaschen werden. Die Ausbeute beträgt 2,7 –2,8 g = 91 % der Theorie. Der Smp. liegt bei 350—360° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde das Produkt aus Nitrobenzol umkrystallisiert, mit Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet.

4,200 mg Subst. gaben 9,605 mg CO_2 und 1,410 mg H_2O
0,1066 g Subst. gaben 16,80 cm³ N_2 (12°, 741 mm)
$C_{16}H_{12}O_3N_4$ Ber. C 62,33 H 3,89 N 18,18%
Gef. „ 62,37 „ 3,76 „ 18,14%

In Äther, Alkohol und Benzol unlöslich, schwer in Eisessig, ziemlich leicht in Pyridin und Nitrobenzol. In kalter konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

Oxim des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds (Formel XIV).

2,51 g 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 250 cm³ Eisessig gelöst. Zur siedenden Lösung wird eine heisse Lösung von 1,5 g (20 % Überschuss) Hydroxylamin-chlorhydrat und 1,8 g (wasserfreiem) Natriumacetat in 50 cm³ 50-proz. Essigsäure zugesetzt. Nach kurzem Aufkochen wird erkalten gelassen; die ursprünglich braunrote Lösung wird etwas dunkler und nach einiger Zeit scheiden sich kleine dunkelrote Nädelchen aus, die schon recht rein sind. Die Ausbeute beträgt 2,6 g = 97 % der Theorie.

Zur Analyse wurde das Produkt zweimal aus viel Eisessig umkrystallisiert und bei 120° getrocknet. Der Smp. liegt bei 282° unter Zersetzung.

4,780 mg Subst. gaben 11,800 mg CO_2 und 1,565 mg H_2O
3,565 mg Subst. gaben 0,3386 cm³ N_2 (23°, 727 mm)
$C_{15}H_{10}O_3N_2$ Ber. C 67,66 H 3,75 N 10,52%
Gef. „ 67,33 „ 3,66 „ 10,48%

Das Oxim ist in Äther unlöslich, schwer in Alkohol und Benzol, etwas leichter in siedendem Eisessig, leicht in heissem Nitrobenzol und Pyridin. In kalter konz. Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich.

Azin des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds (Formel XV)[1]).

2,51 g ($^1/_{100}$ Mol) 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 350 cm³ Eisessig aufgelöst. Zu der fortwährend siedenden Lösung wurde langsam eine Lösung von 0,65 g ($^1/_{200}$ Mol) Hydrazin-sulfat und 1,0 g ($^1/_{100}$ Mol) (wasserfreiem) Natriumacetat in 100 cm³ 50-proz. Essigsäure zugegeben. Hält man die Lösung nicht beständig im Sieden, so fällt das Azin in fast unfiltrierbarer Form aus. Der ausgefallene Niederschlag, bestehend aus sehr feinen, schwach violett gefärbten Nädelchen, wird noch heiss filtriert, mit viel Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. Um ihn vollständig rein zu erhalten, genügt einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Nitrobenzol.

Das Azin bildet sehr kleine verfilzte, bordeauxrot gefärbte Nädelchen, die bei 375° schmelzen.

4,540 mg Subst. gaben 11,990 mg CO_2 und 1,555 mg H_2O
2,770 mg Subst. gaben 0,1176 cm³ N_2 (21°, 723 mm)
$C_{30}H_{19}O_4N_4$ Ber. C 72,28 H 3,61 N 11,24%
Gef. „ 72,03 „ 3,83 „ 10,78%

In Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und Toluol unlöslich, schwer löslich in heissem Pyridin, Nitrobenzol und Anilin. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich das Azin mit gelber Farbe auf.

Phenylhydrazon des 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyds (Formel XVI).

2,9 g 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 100 cm³ heissem Eisessig gelöst und mit 1,2 g Phenylhydrazin versetzt. Die gelbbraune Lösungsfarbe wird sofort tief bordeauxrot. Man erwärmt etwa eine halbe Minute zum Sieden und lässt erkalten. Das Phenylhydrazon krystallisiert in feinen bordeauxroten Nädelchen aus. Durch Umkrystallisieren aus viel Eisessig wird es rein erhalten. Der Smp. liegt bei 254°.

4,140 mg Subst. gaben 10,920 mg CO_2 und 1,660 mg H_2O
4,320 mg Subst. gaben 0,4337 cm³ N_2 (22°, 727 mm)
$C_{23}H_{17}O_3N_3$ Ber. C 72,06 H 4,43 N 10,96%
Gef. „ 71,94 „ 4,48 „ 11,11%

In Äther, Alkohol und Benzol sehr schwer löslich, mässig in Xylol und Eisessig, ziemlich leicht in Pyridin und Nitrobenzol. In kalter konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

1-Acetamino-2-(o,p-dinitro-phenäthenyl)-anthrachinon bezw. *2-Acetamino-3,4-phtaloyl-2',4'-dinitro-stilben* (Formel XVII).

2,91 g 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd und 2,0 g o,p-Dinitrotoluol werden in 10 cm³ Nitrobenzol im Ölbad bei 110–120° gelöst. Zur gelbbraunen Lösung werden 6 Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel zugegeben und die Temperatur langsam auf 130–140° gesteigert. Die Lösungsfarbe wird allmählich dunkler und es beginnt bald eine Krystallabscheidung. Nach einer halben Stunde ist der Kolbeninhalt fest geworden. Man lässt erkalten, saugt von der Mutterlauge ab und kocht mit 50 cm³ Alkohol aus, um das Nitrobenzol zu entfernen. Die Ausbeute an braunen feinen Blättchen vom Smp. 240—250° beträgt

[1]) Vergl. auch *L. Cassella & Co.*, D. R. P. 343252 (1915); Frdl. **13**, 404.

2,9—3,0 g = 60—65 % der Theorie. Aus der Mutterlauge lassen sich noch durch Einengen 0,5—1,0 g an stark verunreinigtem Produkt gewinnen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gewinnt man die reine Substanz in gelben feinen glänzenden Blättchen vom Smp. 268°.

0,2156 g Subst. gaben 0,4997 g CO_2 und 0,0654 g H_2O
0,1628 g Subst. gaben 12,76 cm³ N_2 (11°, 737 mm)
$C_{24}H_{15}O_7N_3$ Ber. C 63,02 H 3,28 N 9,18%
Gef. „ 63,21 „ 3,39 „ 9,02%

In Äther, Alkohol und Benzol fast unlöslich, schwer in heissem Eisessig und Xylol, ziemlich leicht in heissem Pyridin und Nitrobenzol. In kalter konz. Schwefelsäure ist die Substanz mit oranger Farbe löslich.

Die Acetylgruppe lässt sich mit wässrigem Alkali kaum abspalten, besser mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd und am besten mit konz. Schwefelsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbad.

1-Amino-2-(o,p-dinitro-phenäthenyl)-anthrachinon bezw. *2-Amino-3,4-phtaloyl-2',4'-dinitro-stilben* (Formel XVIII).

2.0 g des Kondensationsproduktes aus 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd und o,p-Dinitro-toluol werden in 20 g kalte konz. Schwefelsäure eingetragen, worin sie sich mit dunkelbrauner Farbe lösen. Die Verseifung geschieht durch Erwärmen während einer Minute auf 80—90°. Die noch lauwarme Lösung wird in 200 cm³ Eiswasser eingetragen, wobei sich das Verseifungsprodukt in blaustichig roten Flocken ausscheidet. Es wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wird es aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Das reine Amin bildet glänzende dunkelbraune, grünschillernde Nädelchen vom Smp. 286—290° unter Zersetzung.

0,2466 g Subst. gaben 0,5772 g CO_2 und 0,0762 g H_2O
0,1548 g Subst. gaben 13,50 cm³ N_2 (12°, 738 mm)
$C_{22}H_{13}O_6N_3$ Ber. C 63,61 H 3,13 N 10,12%
Gef. „ 63,82 „ 3,45 „ 10,14%

In Äther unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich, mässig in heissem Eisessig, ziemlich leicht in Nitrobenzol und Pyridin.

In kalter konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe löslich.

3-Phenyl-7,8-phtaloyl-carbostyril bezw. *(Py-β-phenyl)-anthrachinon-1,2-(α-pyridon)*, Formel XX.

2,9 g 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd werden mit 1,8 g fein verriebenem Natrium-phenylacetat in 20 cm³ Essigsäure-anhydrid 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs gelbbraune Lösung wird nach und nach dunkler und nach 2 Stunden beginnt eine Krystallabscheidung. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit wässrigem Alkohol ausgewaschen, um das überschüssige Natrium-phenylacetat zu entfernen. Die Ausbeute an braunem Rohprodukt beträgt etwa 2,2 g = 60 % der Theorie. Durch Einengen

der Mutterlauge kann man noch etwa 0,5 g an stark verunreinigtem Produkt erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Pyridin erhält man es rein in Form von kleinen gelb bis orange gefärbten Nädelchen vom Smp. 278°.

0,0792 g Subst. gaben 0,2278 g CO_2 und 0,0240 g H_2O
0,3060 g Subst. gaben 10,90 cm³ N_2 (15°, 735 mm)
$C_{23}H_{13}O_3N$ Ber. C 78,62 H 3,73 N 3,98%
Gef. „ 78,44 „ 3,40 „ 4,01%

In Äther unlöslich, in Alkohol und Benzol schwer löslich, leichter in Eisessig, ziemlich leicht in Pyridin, Nitrobenzol und Anilin. In kalter konz. Schwefelsäure ist die Substanz mit orangeroter Farbe löslich.

In kalter verdünnter Natronlauge sind die Krystalle unlöslich; beim Erwärmen färben sie sich rot und lösen sich spurenweise auf. In heissem 10-proz. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd sind sie leicht löslich mit roter Farbe (Kaliumsalz), die beim Verdünnen mit Wasser in gelb umschlägt unter Hydrolyse und Ausflocken des Pyridons. Das Kaliumsalz erhält man leicht in fester Form, wenn man eine konzentrierte Lösung in Pyridin mit konzentriertem methylalkoholischem Kaliumhydroxyd versetzt. Das Kaliumsalz fällt dabei in purpurroten Nadeln aus, die schon durch Wasser hydrolysiert werden.

Das Pyridon wird auch aus dem früher beschriebenen Azomethin (an Stelle von 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd) durch Kochen mit Natriumphenylacetat in Essigsäure-anhydrid erhalten; die Ausbeute ist aber viel schlechter.

Oxalylderivat des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons (Formel XXI).

11,8 g ($^1/_{20}$ Mol) 1-Amino-2-methyl-anthrachinon werden in 300 cm³ siedendem Benzol gelöst. Es werden nun 3,3 g (ber. 3,17 g) Oxalylchlorid tropfenweise zugegeben; das gelbe Oxalylderivat fällt unter Chlorwasserstoffentwicklung bald aus. Die Masse wird 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis fast kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Die Ausbeute an gelbem feinkrystallinischem Produkt beträgt 12,1 g — 92 % der Theorie.

Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt mit wässrig-alkoholischer Natronlauge kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, um geringe Mengen alkalilöslicher Produkte zu entfernen.

Aus Nitrobenzol krystallisiert das reine Produkt in ganz feinen gelben Nädelchen vom Smp. 330—335° (Zersetzung).

4,520 mg Subst. gaben 11,875 mg CO_2 und 1,555 mg H_2O
0,3251 g Subst. gaben 15,95 cm³ N_2 (12°, 732 mm)
$C_{32}H_{20}O_6N_2$ Ber. C 72,72 H 3,78 N 5,64%
Gef. „ 71,65 „ 3,85 „ 5,58%

In Äther, Alkohol, Benzol unlöslich, schwer löslich in Eisessig und Xylol, ziemlich leicht in Nitrobenzol.

In kalter konz. Schwefelsäure schwer löslich, besser beim Erwärmen mit gelber Farbe.

Versuch zur Darstellung eines Diindyls der Anthrachinonreihe. (Formel XXII)

In einem 200 cm³ fassenden Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kork (für den Kühler, den Rührer und das Einleitungsrohr für Leuchtgas) wurden 2,0 g Natrium in siedendem trockenem Amylalkohol gelöst. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde der Rückflusskühler mit einem absteigenden Kühler vertauscht; man destillierte nun den grössten Teil des überschüssigen Amylalkoholes ab, bis das Natriumamylat einen dicken Brei bildete. Es wurden dann 5,2 g Oxalylderivat des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons unter Rühren zugegeben und weiter in einem Luftbad erwärmt. Während der ganzen Operation wurde ein schwacher Leuchtgasstrom durch die Apparatur geschickt. Bei 310° (Badtemperatur) entwichen Dämpfe, die sich im Kühler zu einigen Tropfen einer gelben stechend riechenden Flüssigkeit kondensierten. Bei 330° fing das Oxalylderivat unter Schwarzfärbung zu schmelzen an. Die Temperatur wurde innerhalb 75 Minuten von 330° auf 345° gebracht, worauf alles zu einer schwarzen Masse geschmolzen war. Nach Erkalten im Gasstrom wurde mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Essigsäure die Natronlauge abgestumpft. Die wässrige Lösung war schwach gelb gefärbt, das zurückbleibende Produkt kohlschwarz. Mit siedendem Nitrobenzol konnte ein Teil herausgelöst werden, der als dunkelbraune Nädelchen wieder auskrystallisierte; diese Krystalle liessen sich nach nochmaliger Krystallisation aus Nitrobenzol als unverändertes Ausgangsmaterial feststellen. Der übrige Teil war vollständig verkohlt. Es war daher zwecklos, die Temperatur auf 360° zu steigern, wie dies beim Diindyl der Benzolreihe erforderlich ist.

Der Versuch soll demnächst unter Anwendung von Natriumamid wiederholt werden.

Malonyl-bis-(2-amino-anthrachinon) (Formel XXV).

2,23 g 2-Amino-anthrachinon werden in 10 cm³ heissem Nitrobenzol gelöst und mit 1,6 g (100 % Überschuss) Malonsäure-diäthyl-ester gekocht. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung eines schwer löslichen Körpers. Nach 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Man lässt erkalten und saugt den feinen gelben krystallinischen Niederschlag, der aus äusserst feinen Nadeln besteht, ab. Die Ausbeute beträgt 2,4—2,5 g = über 90 % der Theorie.

Das Produkt ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln so schwer löslich, dass es zur Analyse durch zweimaliges Auskochen mit viel Eisessig und zweimal mit viel Alkohol gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 310°.

4,415 mg Subst. gaben 11,570 mg CO_2 und 1,395 mg H_2O
0,3061 g Subst. gaben 15,40 cm³ N_2 (12°, 728,5 mm)
$C_{31}H_{18}O_6N_2$ Ber. C 72,37 H 3,50 N 5,44%
Gef. „ 71,47 „ 3,53 „ 5,69%

In kalter konz. Schwefelsäure ist diese (den Algolfarbstoffen verwandte) Substanz mit gelber Farbe löslich.

β-Anthramin (Formel XXVI).

50 g 2-Amino-anthrachinon werden mit 80 g Zinkstaub in 2000 cm³ 5-proz. Natronlauge 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Unter Bildung von alkalilöslichen Zwischenprodukten löst sich das 2-Amino-anthrachinon zunächst mit roter Farbe auf. Bei längerem Kochen scheidet sich das β-Anthramin in gelben ganz feinen Blättchen aus. Nach 8 Stunden wird heiss abgesaugt und mit viel heissem Wasser gewaschen. Das Filtrat ist rot gefärbt und scheidet durch Oxydation mit Luft eine geringe Menge Ausgangsmaterial aus. Auf dem Filter ist ein Gemenge von Zinkstaub und β-Anthramin zurückgeblieben. Durch Aus-

ziehen mit kochendem Toluol wird das Amin daraus gewonnen. Nach einmaliger Umkrystallisation aus Toluol erhält man es in ganz reiner Form. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 35 g = 81% der Theorie. Smp. 238°.

Löslichkeit in siedendem Toluol: 1 g in etwa 40 cm³.
Löslichkeit in siedendem Alkohol: 1 g in etwa 100 cm³.

β-Anthramino-malonsäure-diäthylester (Formel XXVII).

19,3 g ($^1/_{10}$ Mol) β-Anthramin werden in 1000 cm³ Alkohol mit 15 g Brommalonsäure-diäthylester (ber. 11,95 g) 16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das β-Anthramin löst sich erst im Verlauf der Reaktion vollständig auf. Die anfangs gelbgrüne, fluorescierende Lösung ist am Ende der Reaktion dunkel olivgrün. Nach dem Erkalten saugt man die braunen oder bisweilen gelbgrünen bis dunkelgrünen Krystalle ab. Die Ausbeute beträgt 14—15 g = etwa 80 % der Theorie. Durch Einengen und Verdünnen der Mutterlauge mit verdünnter Sodalösung gewinnt man den zur Bindung des Bromwasserstoffes verbrauchten Anteil an Anthramin zurück.

Das Rohprodukt des Esters wird aus 280—300 cm³ Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Das reine Produkt bildet kleine dicke grünstichig gelbe Krystalle vom Smp. 131°, die sich bei 200° unter Abspaltung von Alkohol zersetzen.

0,0922 g Subst. gaben 0,2430 g CO_2 und 0,0472 g H_2O
8,782 mg Subst. gaben 0,321 cm³ N_2 (17°, 729 mm)

$C_{21}H_{21}O_4N$	Ber. C 71,79	H 5,98	N 3,99%
	Gef. „ 71,88	„ 5,73	„ 4,12%

In Äther und Benzol schwer löslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich mit blauer Fluorescenz, leicht löslich auch in Eisessig.

In kalter konz. Schwefelsäure ist die Substanz mit gelbbrauner Farbe löslich.

Anthracen-2,1-indoxylsäure-äthylester (Formel XXVIII).

15,0 g β-Anthramino-malonsäure-diäthylester werden in einem kleinen Fraktionierkolben im Ölbad in 5 Minuten auf 200° gebracht und dann innerhalb 30 Minuten auf 220—230° erwärmt. Bei 131° schmilzt die Masse und beginnt sich bei 200° unter Alkoholabspaltung zu zersetzen. Es destillieren 2,4—2,6 cm³ Alkohol ab (theoretisch 2,5 cm³). Nach einer halben Stunde ist die Reaktion beendet. In der Schmelze hat sich ein geringer gelber Niederschlag gebildet. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einem hellbraunen harten Kuchen. Mit 150 cm³ heissem Aceton wird die Hauptmenge herausgelöst und filtriert. Auf dem Filter bleiben 0,8 g eines gelben Pulvers zurück, das in allen üblichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist.

Man versetzt die kochende Acetonlösung mit etwa 50° warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung und lässt erkalten; der Anthracen-

indoxyl-carbonsäure-ester krystallisiert dann in kleinen dicken hellbraunen Prismen vom Smp. 203° aus. Durch nochmaliges Verdünnen der Mutterlauge kann man noch 0,5—1,0 g an etwas weniger reinem Produkt gewinnen. Die Totalausbeute an einmal umkrystallisiertem Produkt beträgt etwa 12 g = 90—93 % der Theorie. Zur Analyse wurde es noch zweimal aus verdünntem Aceton umkrystallisiert.

0,1457 g Subst. gaben 0,4018 g CO_2 und 0,0620 g H_2O
0,3316 g Subst. gaben 13,08 cm³ N_2 (13°, 735 mm)
$C_{19}H_{15}O_3N$ Ber. C 74,75 H 4,91 N 4,59%
Gef. „ 75,21 „ 4,75 „ 4,48%

In Äther ziemlich schwer löslich, in Alkohol, Aceton, Eisessig leicht löslich mit schwacher violetter Fluoreszenz.

In kaltem wässrigem Alkali ist die Substanz kaum löslich, in heissem etwas besser; in verdünntem alkoholischem Kaliumhydroxyd ist sie ziemlich leicht löslich. In konzentriertem methylalkoholischem Kaliumhydroxyd fällt das Kaliumsalz in orangegelben Nadeln aus.

Kalte konz. Schwefelsäure nimmt den Anthracen-indoxylsäure-ester mit gelbbrauner Farbe auf.

Di-anthracen-2,1-indoxylsäure-anhydrid (Formel XXX).

Das oben erwähnte schwerlösliche Nebenprodukt (0,8 g) ist wahrscheinlich ein ringförmiges Lactam; die etwas zu grosse Menge an abgespaltenem Alkohol würde sich durch diese Nebenreaktion erklären lassen. Die maximale Ausbeute an diesem Produkt betrug 15 %[1]), meistens war sie aber unter 5 %.

In allen Lösungsmitteln, auch in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin ist die Substanz praktisch unlöslich. In kalter konz. Schwefelsäure ist sie mit gelbbrauner Farbe schwer löslich.

Zur Analyse wurden 0,5 g mit 20 cm³ Nitrobenzol ausgekocht, heiss filtriert, nochmals mit viel Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt über 450°.

4,725 mg Subst. gaben 13,630 mg CO_2 und 1,590 mg H_2O
4,090 mg Subst. gaben 0,2088 cm³ N_2 (22°, 725 mm)
$C_{34}H_{18}O_4N_2$ Ber. C 78,76 H 3,47 N 5,40%
Gef. „ 78,67 „ 3,76 „ 5,63%

Kaliumsalz des Anthracen-2,1-indoxylsäure-äthylesters (Formel XXXI).

1,0 g Anthracen-indoxylsäure-ester wird in 20 cm³ Amylalkohol heiss gelöst, dazu ein erbsengrosses Stück Kaliumhydroxyd zugegeben und ein paar Sekunden gekocht. Es scheiden sich bald gelbe glänzende Nädelchen aus, die abfiltriert, mit Methylalkohol ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet werden. Der Smp. liegt über 360°.

Mit Wasser oder Säure behandelt bildet es wieder den Anthracen-indoxylsäure-ester zurück.

0,1807 g Subst. gaben 0,0449 g K_2SO_4
$C_{19}H_{14}O_3NK$ Ber. K 10,87 Gef. 11,30%

[1]) In diesem Falle wurde die Schmelze etwas höher erhitzt.

Acetyl-anthracen-2,1-indoxylsäure-äthylester (Formel XXXII).

3,0 g Anthracen-indoxylsäure-ester werden in 20 cm³ Essigsäureanhydrid 3—4 Minuten gekocht. Beim Erkalten und Reiben mit einem Glasstab erstarrt die Lösung zu einem dicken Krystallbrei, der nach dem Erkalten abgesaugt wird. Das noch feuchte Produkt wird aus 200 cm³ siedendem Eisessig umkrystallisiert, woraus es in prächtigen langen schwach bräunlich gefärbten Nadeln erhalten wird.

Ausbeute an reinem Produkt 2,9—3,0 g, d. h. etwa 90 % der Theorie. Der Zersetzungspunkt liegt bei 265—270°.

4,575 mg Subst. gaben 12,215 mg CO_2 und 2,020 mg H_2O
0,4201 g Subst. gaben 15,26 cm³ N_2 (14,5°, 744,5 mm)
$C_{21}H_{17}O_4N$ Ber. C 72,62 H 4,89 N 4,05%
Gef. „ 72,79 „ 4,94 „ 4,15%

In Äther oder Alkohol ist das Acetylderivat schwer löslich, in siedendem Eisessig mässig löslich, mit prächtiger violetter Fluorescenz; in Pyridin ist es leicht löslich.

In heissem wässrigem Alkali ist es etwas löslich; in verdünntem alkoholischem Kaliumhydroxyd löst es sich in der Kälte mässig mit gelber Farbe, besser in der Hitze, doch wird es dann verseift und geht in das vorher beschriebene Kaliumsalz des Anthracen-indoxylsäureesters über.

Das Acetylderivat ist in kalter konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe löslich. Beim Erwärmen einer solchen Lösung wird die Farbe bei 60° gelb, bei 100° grün, bei 120° blaugrün und bei 150° rein blau. Der nicht acetylierte Anthracen-indoxylsäure-ester gibt dieselbe Farbenreaktion. Die blaue Farbe ist die Lösungsfarbe der Anthracen-indigosulfosäure in konz. Schwefelsäure [1]).

Verschiedene Verseifungsversuche mit Anthracen-indoxylsäure-ester resp. dessen Acetylderivat.

1) Ein Verseifungsversuch mit dem Acetylderivat in warmer konz. Schwefelsäure, die zu einer Anthracen-indigosulfosäure führte, wird später beschrieben.

2) Eine partielle Verseifung des Acetylderivates in konz. Schwefelsäure gelang nicht, obschon die Aufhellung der schwefelsauren Lösung bei 60° auf eine Verseifung schliessen lässt; es liess sich wenigstens kein einheitliches Verseifungsprodukt fassen, auch nicht durch einen Acetylierungsversuch.

3) Durch Kochen des Acetylderivates oder des nicht acetylierten Produktes mit alkoholischem Kaliumhydroxyd liess sich auch keine glatte Verseifung erzielen. Bemerkenswert ist jedoch, dass man als einziges fassbares Verseifungsprodukt das später beschriebene Anthracen-isatin erhalten konnte, allerdings in sehr geringer Ausbeute. Man erhält es folgendermassen:

[1]) Auch in der gewöhnlichen Indigoreihe hat *A. v. Baeyer* (B. **14**, 1742 (1881)) gefunden, dass beim Erwärmen von Indoxyl-carbonsäure-ester in konz. Schwefelsäure Indigosulfosäure gebildet wird.

1,0 g Acetylderivat wird in 80 cm³ 5-proz. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd 20 Minuten am Rückflusskühler gekocht; die gelbe Lösung wird dann in etwa 1½ Liter Wasser eingetragen und ein paar Stunden stehen gelassen. Es scheiden sich gelbe bis grüne Flocken aus, welche abfiltriert werden. Das gelbe Filtrat wird dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei das Anthracen-isatin in den bekannten braunen Flocken ausfällt, die sich durch die intensiv blaue Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure und durch den Smp. von 286° identifizieren lassen.

Indigoider Farbstoff (Formel XXXIII?).

In einem nicht zu kleinen Kupfertiegel (Schäumen!) wird eine Lösung von 14 g Natriumhydroxyd in 5 cm³ Wasser in einem Ölbad auf 170—180° erwärmt. Dann werden 3,5 g ($^1/_{100}$ Mol) Anthracen-indoxylcarbonsäure-äthylester[1]) unter beständigem Rühren langsam eingetragen und die Temperatur unter weiterem Rühren auf 200° Badtemperatur (Innentemperatur etwa 195°) gebracht. Anfangs bläht sich die Masse ziemlich stark auf, wird später ruhiger, ohne aber eine ganz klare Schmelze zu bilden. Nach dem Erkalten wird die gelbe bis braune harte Masse mit 800 cm³ heissem Wasser ausgelaugt. Die Schmelze löst sich mit gelber Farbe zum grösseren Teil auf, ein Rest bleibt in Form von gelben Flocken ungelöst[2]). An der Oberfläche der Lösung bildet sich sofort eine rotbraune Oxydationshaut. Ohne Filtration wird diese Suspension auf schwach siedendem Wasserbad anderthalb Stunden durch einen Strom von Druckluft oxydiert, wobei man durch Zugabe von wenig Paraffin das Schäumen verhindert. Der Indigo fällt in dunkeln, rotbraunen Flocken aus. Nach Abfiltrieren von den gelben, alkalischen isatinhaltigen Mutterlauge und Auswaschen mit heissem Wasser wird das Rohprodukt nochmals mit 200 cm³ 5-proz. Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt, um geringe Mengen alkalilöslicher Bestandteile zu entfernen. Zur weiteren Reinigung wird der Rohfarbstoff mit 50 cm³ Eisessig ausgekocht, um etwa 0,5 g unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen.

Der so gereinigte Rohindigo (1,65 g) wird aus 400 cm³ kochendem Nitrobenzol[3]) umkrystallisiert, woraus er in stahlblauen bis schwarzen, metallisch glänzenden, kleinen Nädelchen ausfällt. Ausbeute 0,9 g. Der Smp. liegt bei 425—430° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, die Krystalle mit viel Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet.

---

[1]) Die Reaktion geht auch mit dem oben beschriebenen N-Acetylanthracen-indoxylsäure-äthylester. (Formel XXXII.).

[2]) Das Ungelöste ist teilweise Ausgangsmaterial, enthält aber anscheinend auch Anthracen-indoxyl oder Anthracen-indoxylsäure. Ersteres wird zweckmässig erst später abgetrennt.

[3]) 250 cm³ würden zur Lösung genügen, doch ist die obige Menge zur Erzielung grösserer Krystalle zweckmässiger.

4,010 mg Subst. gaben 12,165 mg CO_2 und 1,345 mg H_2O
3,875 mg Subst. gaben 0,2161 cm³ N_2 (24°, 718 mm)

$C_{32}H_{18}O_2N_2$	Ber. C 83,11	H 3,89	N 6,06%
	Gef. „ 82,74	„ 3,75	„ 6,05%

Der Indigo ist in allen niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln unlöslich. In Amylalkohol ist er spurenweise mit rötlicher Farbe löslich. Einzig aus siedendem Nitrobenzol (dunkelrotbraune Lösungsfarbe) und Anilin (bordeauxrote Lösungsfarbe) lässt er sich umkrystallisieren.

In gewöhnlicher konz. Schwefelsäure ist er in der Kälte sehr schwer löslich[1]), dagegen leicht mit prächtig grüner Farbe in schon ganz schwach rauchender Schwefelsäure. Die mit Wasser versetzte schwefelsaure Lösung scheidet rotviolette Flocken aus. Beim Erwärmen einer Suspension von Indigo in konz. Schwefelsäure schlägt die ursprünglich grüne Farbe allmählich in ein blaustichiges Grün um, und der Indigo löst sich vollständig auf; bei 120° ist die Farbe rein blau geworden. Diese blaue Farbe ist die Lösungsfarbe der Indigosulfosäure.

Von kalter konz. Salpetersäure wird der Indigo mit roter Farbe aufgenommen, doch findet dabei wahrscheinlich Oxydation oder anderweitige Zersetzung statt.

Verküpungsversuche mit Anthracen-indigo.

Etwa 0,1 g Anthracen-indigo werden in 150 cm³ 2-proz. Natronlauge von 60° suspendiert, hierauf werden 30 cm³ Pyridin zugegeben, ohne dass sich der Anthracen-indigo auch nur in Spuren löst. Nun werden 0,2—0,3 g Natriumhydrosulfit unter Rühren zugegeben. Der Anthracen-indigo löst sich nun zum grössten Teil ziemlich rasch mit violetter Farbe auf. Nach dem Filtrieren wird mit 300 cm³ Wasser verdünnt, wobei der verküpte Farbstoff teilweise ausfällt. Baumwolle wird aus der Pyridinküpe gar nicht, aus der mit Wasser verdünnten in einem unschönen, stumpfen Weinrot angefärbt.

Sulfonierung des Anthracen-indigos.

0,05 g Anthracen-indigo wurden mit 1,8 g Schwefelsäure verrieben und im Ölbad während einer halben Stunde auf 145—150° erwärmt. Der Indigo löst sich vollständig mit violettstichig blauer Farbe auf. Nach Erkalten wurde die schwefelsaure Lösung in 150 cm³ kaltes Wasser gegossen, worin der sulfonierte Indigo mit blauer Farbe gelöst blieb. In dieser stark sauren Lösung wurde ein Wollstrang kalt eingebracht, dann wurde die Temperatur langsam gesteigert und eine halbe Stunde zum Kochen erhitzt. Nach dieser Zeit war der Farbstoff fast vollständig aufgezogen. Der Strang war dunkelbraun angefärbt.

Versetzt man die saure, verdünnte Lösung des sulfonierten Indigos mit überschüssiger Natronlauge, so erhält man auch zunächst eine rotbraune Lösung, aus welcher nach und nach rotbraune Flocken des Natriumsalzes ausfallen.

Der sulfonierte Indigo lässt sich in alkalischer Lösung mit Hydrosulfit leicht zu einer blaugrünen Küpe reduzieren, die Baumwolle in einem blaugrünen Ton anfärbt, der beim Verhängen an der Luft in ein stumpfes Weinrot übergeht.

[1]) In konz. Schwefelsäure suspendierte Kryställchen erscheinen im auffallenden Sonnenlicht bordeauxrot.

Verseifung des Acetyl-anthracen-indoxylsäure-äthylesters in konz. Schwefelsäure: Bildung einer Anthracen-indigosulfosäure.

1,0 g Acetyl-anthracen-indoxylsäure-ester wird in 20 cm³ kalte Schwefelsäure eingetragen, worin er sich mit gelbbrauner Farbe löst. Nun werden unter gutem Rühren 5,5 cm³ Wasser tropfenweise zugegeben, sodass die Temperatur auf 100° steigt. Bei 60° entweicht Kohlendioxyd unter Aufschäumen. Die noch warme Lösung wird auf 150 g Eis gegossen und sofort mit eiskalter verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht; dabei geht fast alles in Lösung. Nach dem Filtrieren wird während 1½ Stunden mit einem Luftstrom oxydiert. Es fällt ein feiner rotbrauner Schlamm aus, der sowohl in Säuren als auch in Alkalien und Salzlösungen unlöslich ist, wohl aber in reinem Wasser in kolloider Form. Dieser feine Schlamm wird auf ein glattes Filter gebracht, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und bei 120° getrocknet. In trockenem Zustand bildet er violettgelb schillernde Krusten.

Mit Natriumhydrosulfit lässt er sich zu einer blaugrünen Küpe reduzieren, die Baumwolle in einem blaugrünen Ton anfärbt, der beim Verhängen an der Luft in dieselbe oben erwähnte stumpfe weinrote Farbe übergeht.

Eine Schwefelbestimmung gab einen zu niedrigen Wert (8,4% S) für eine Disulfosäure (ber. 10,3% S), da der Anthracen-indigo wahrscheinlich gar nicht einheitlich sulfoniert wurde.

Anthracen-isatin (Formel XXXIV).

Das Anthracen-isatin entsteht als Nebenprodukt bei der beschriebenen Anthracen-indigosynthese, und zwar entweder schon bei der Alkalischmelze des Anthracen-indoxylsäure-esters oder, was weniger wahrscheinlich ist, bei der Oxydation der alkalischen Indoxyllösung mit Luft[1]). Es wird gewonnen durch Ansäuern der gelben alkalischen Mutterlauge des Rohindigos, woraus es in dunkelbraunen Flocken ausfällt. Zur Reinigung wird es nochmals in warmer 2-proz. Natronlauge gelöst, von wenig Ungelöstem abfiltriert und wiederum mit verdünnter Salzsäure gefällt.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig, worin es sich mit kirschroter Farbe löst, wird es analysenrein erhalten. Es bildet millimeterlange dunkelblaue bis schwarze Krystalle[2]) vom Schmelzpunkt 286°.

3,880 mg Subst. gaben 10,980 mg CO_2 und 1,350 mg H_2O
4,045 mg Subst. gaben 0,2161 cm³ N_2 (22°, 718 mm)

$C_{16}H_9O_2N$	Ber. C 77,73	H 3,64	N 5,66%
	Gef. „ 77,18	„ 3,89	„ 5,84%

In Äther und Alkohol schwer löslich, in Eisessig etwas besser, ziemlich leicht in Pyridin und Nitrobenzol.

Schwer löslich in kalter verdünnter Natronlauge, besser mit gelber Farbe beim Erwärmen.

[1]) Ein Versuch, die Frage durch Ausführung der Natronschmelze im Stickstoffstrom zu entscheiden, gab ungefähr denselben Reaktionsverlauf, d. h. ebenfalls eine wesentliche Menge Isatin.

[2]) Verglichen mit dem fast schwarzen Anthracen-indigo sehen sie etwas mehr blau aus.

Kalte konz. Schwefelsäure nimmt das Isatin mit intensiv blauer Farbe auf, die beim Erwärmen in violett umschlägt.

Phenylhydrazon des Anthracen-isatins (Formel XXXV).

0,1 g Anthracen-isatin werden in 30 cm³ heissem Eisessig gelöst; zur siedenden Lösung werden 0,1—0,2 Phenylhydrazin zugegeben und ein paar Minuten gekocht. Nach Erkalten und Reiben mit dem Glasstab fällt das Phenylhydrazon als dunkelrotes Pulver aus; nach Abfiltrieren wird es aus wenig siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert, woraus es in prächtig schönen, glänzenden dunkelroten Krystallnadeln erhalten wird. Der Smp. liegt bei 275—277° unter Zersetzung.

3,550 mg Subst. gaben 0,4043 cm³ N_2 (21°, 725 mm)
$C_{22}H_{15}ON_3$ Ber. N 12,50 Gef. 12,61%

In Äther und Alkohol schwer löslich, in Eisessig mässig, in heissem Pyridin und Nitrobenzol leicht löslich.

In kalter konz. Schwefelsäure mit gelboranger Farbe löslich.

Indophenazin des Anthracen-isatins (Formel XXXVI).

0,2 g Anthracen-isatin und 0,2 g o-Phenylendiamin werden in 60 cm³ Eisessig 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Die ursprünglich rote Lösung wird allmählich orange unter Ausscheidung des Phenazins. Nach dem Erkalten wird das in schönen orangen Nadeln krystallisierte Produkt abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 0,2 g = 90% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wird es vollkommen rein gewonnen. Es bildet mehrere Millimeter lange glänzende, dunkelorange gefärbte Nadeln vom Smp. 395—400°.

4,210 mg Subst. gaben 12,720 mg CO_2 und 1,550 mg H_2O
4,115 mg Subst. gaben 0,4896 cm³ N_2 (23°, 725 mm)
$C_{22}H_{13}N_3$ Ber. C 82,76 H 4,07 N 13,16%
Gef. „ 82,40 „ 4,12 „ 13,09%

In Äther, Alkohol und Benzol ist das Phenazin unlöslich, in Eisessig sehr schwer, in heissem Pyridin und Nitrobenzol ziemlich leicht.

In kalter konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe löslich.

N-Acetyl-anthrachinon-indoxylsäure-äthylester (Formel XXXVII).

3,47 g ($^1/_{100}$ Mol) N-Acetyl-anthracen-indoxylsäure-äthylester werden in 40 cm³ siedenden Eisessig eingetragen, wobei nur der kleinere Teil in Lösung geht. Zu der schwachsiedenden Lösung werden in kleinen Portionen 3,0 g (50 % Überschuss) Chromtrioxyd innerhalb einer halben Stunde zugegeben. Nach jedem Zusatz von Chromtrioxyd kocht die Lösung von selber sehr stark auf, und ein Teil des ungelösten Acetylderivates geht in Lösung. Nach einer halben Stunde ist alles gelöst mit grünstichig dunkelbrauner Farbe. Man lässt 24 Stunden stehen und saugt die ausgeschiedenen dunkelbraunen glänzenden Krystallnädelchen

ab. Die Ausbeute beträgt 1,3 g. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser gewinnt man noch einen weiteren Anteil, der aber stark verunreinigt ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man das reine Produkt in Form von dunkelgelben glänzenden feinen Nädelchen. Es zersetzt sich beim Erhitzen, daher liegt der Smp., bezw. Zersetzungspunkt unscharf bei 275—290°.

4,300 mg Subst. gaben 10,480 mg CO_2 und 1,650 mg H_2O
3,325 mg Subst. gaben 0,1176 cm³ N_2 (21°, 723 mm)

$C_{21}H_{15}O_6N$	Ber. C 66,84	H 3,98	N 3,71%
	Gef. „ 66,47	„ 4,29	„ 3,91%

In Äther unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in heissem Nitrobenzol und Pyridin löslich.

In kalter konz. Schwefelsäure ist die Substanz mit braungelber Farbe löslich, die beim Erwärmen allmählich olive wird.

In wässrigem Alkali ist sie etwas löslich; mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge bildet sie eine rotbraune Küpe.

Analog dem entsprechenden Produkt der Anthracenreihe wurde der Acetyl-anthrachinon-indoxylsäure-ester der Natronschmelze unterworfen. Es konnten jedoch bisher nur äusserst geringe Mengen Substanz gefasst werden, welche einem Indigo oder Isatin entsprechen könnten, sodass eine nähere Untersuchung vorläufig zurückgestellt werden musste.

Curriculum Vitae.

Ich, Alfred *Ernst* Henzi, aus Bern, wurde am 2. April 1903 in Lausanne geboren, als Sohn des Kaufmannes Fritz Henzi und seiner Gattin Beata Henzi, geborene Zuberbühler.

Ich besuchte zuerst die Primarschule und das Collège scientifique in Lausanne bis zum Jahr 1918, wo ich mit meinen Eltern nach Bern zog.

In Bern besuchte ich während 2½ Jahren die Realabteilung des Städtischen Gymnasiums.

Vom Herbst 1920 an besuchte ich die Obere Realschule in Basel, wo ich im Herbst 1922 die Reifeprüfung bestand.

Seit dem Winter-Semester 1922/23 bis zum Sommer-Semester 1929 studierte ich an der Universität Basel, mit Ausnahme des Sommer-Semesters 1926, das ich am University College London verbrachte.

Unter der Leitung von Herrn Professor Dr. P. Ruggli begann ich im Winter-Semester 1926/27 vorliegende Arbeit und konnte sie Ende Winter-Semester 1928/29 zu Ende führen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Kollegien und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Basel: F. Fichter, H. Rupe, A. L. Bernoulli, A. Hagenbach, M. Reinhard, H. Mohrmann, P. Ruggli, H. Zickendraht, O. Spiess, A. Schmid, P. Buchner, H. Erlenmeyer, F. Bürki, H. Emde, J. A. West.

In London: J. Brady, S. Garner, D. Jones.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. P. Ruggli möchte ich an dieser Stelle für das mir erwiesene Wohlwollen und für die zahlreichen wertvollen Ratschläge, die er mir während der ganzen Arbeit gegeben hat, den aufrichtigsten Dank aussprechen.